

**HYDROALKYLATION*COMPOSITION AND MANUFACTURE OF SAID
COMPOSITION**

Publication number: JP54162696

Publication date: 1979-12-24

Inventor: TEIMOSHII POORU MAASA; AANESUTO ADORUFU
ZUECHI

Applicant: PHILLIPS PETROLEUM CO

Classification:

- international: *C07C2/74; B01J29/12; B01J29/14; C07C1/00;
C07C5/10; C07C13/19; C07C15/12; C07C67/00;
C07C2/00; B01J29/00; C07C1/00; C07C5/00;
C07C13/00; C07C15/00; C07C67/00; (IPC1-7):
B01J29/12; C07C3/50; C07C15/12*

- European:

Application number: JP19780070687 19780612

Priority number(s): JP19780070687 19780612

Report a data error here

Abstract not available for JP54162696

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

JP54162696

Publication Title:

HYDROALKYLATION*COMPOSITION AND MANUFACTURE OF SAID
COMPOSITION

Abstract:

Abstract not available for JP54162696 Data supplied from the esp@cenet
database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫公開特許公報 (A)

昭54—162696

⑤Int. Cl.²
B 01 J 29/12
C 07 C 3/50
C 07 C 15/12

・ 識別記号
⑥日本分類
13(9) G 111.1
16 D 1

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)12月24日
7059—4G
6785—4H 発明の数 3
6785—4H 審査請求 有

(全 19 頁)

⑭水素アルキル化法および組成物および上記組成物の製造方法

⑮特 願 昭53—70687

⑯出 願 昭53(1978)6月12日

⑰発 明 者 テイモシイ・ポール・マーサ
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル・マツクリン・レーン1625

⑱発 明 者 アーネスト・アドルフ・ズエチ
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル・サウスイースト・ハーネット1317

⑲出 願 人 ファイリツプス・ペトロリウム・コンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル(番地なし)

⑳代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

水素アルキル化法および組成物および上記組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトに少なくとも一種の白金化合物を担持させたものからなる触媒組成物であつて、上記組成物を水素アルキル化反応で芳香族炭化水素と接触させるために用いる際所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生ずべく組成物の選択性を促進するのに十分なハライド含量をさらに有する触媒組成物。

(2) ハライド含量が上記組成物1g当り元素ハロゲン約0.1～約100mgの範囲である、上記第1項に記載の組成物。

(3) 白金含量が上記組成物の約0.01～約1重量%の範囲である、上記第2項に記載の組成物。

(4) 白金含量が上記組成物の約0.05～約0.25重量%の範囲であり、ハライド含量が上記組成物

1g当り元素ハロゲン約0.5～約10mgの範囲である、上記第2項に記載の組成物。

(6) 結晶ゼオライトがタイプXおよびタイプYゼオライトからなる群より選ばれ；

ゼオライトの処理に使用される希土類およびニッケル化合物が硝酸塩、臭化物、酢酸塩、塩化物、炭化物、硫酸塩およびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

希土類金属がセリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム、ルテチウムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

白金化合物がヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)アンモニウム、テトラクロロ白金酸(Ⅱ)アンモニウム、塩化白金酸、ジアミノ白金ジナイトライト、白金酸、四塩化白金およびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

ハライド源が弗素、臭素、塩素、炭素、四塩化

炭素、四炭化炭素、テトラクロルエチレン、クロロホルム、プロモホルム、ジクロルメタン、ジプロモメタン、ジフルオルメタン、クロルメタン、プロモメタン、1,4-ジクロルブタン、1,4-ジプロモブタン、1-クロルブタン、1-フルオルブタン、1-プロモブタン、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジプロモエタン、2-クロルプロパン、2-プロモプロパン、炭化アセチル、塩化アセチル、臭化アセチル、プロモクロルメタン、1-プロモ-4-クロルブタン、1,2-ジクロルエチレン、1,2-ジプロモエチレンおよびこれらの混合物からなる群より選ばれる、

上記第2項に記載の組成物。

(d) 結晶ゼオライトが、か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのアルカリ含量が上記組成物の約0.01〜約2重量%であるアルカリ金属形であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトの希土類含量が上記組成物の約2〜約25重量%であり；

の処理に使用されるニッケル化合物が塩化ニッケル六水化物であり、結晶ゼオライトの処理に使用される希土類金属化合物が少なくともランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびガドリニウムの塩化物の混合物であり、ハライドが塩化物である、

上記第2項に記載の組成物。

(e) 下記の工程を含むことを特徴とする組成物の製造方法：

結晶ゼオライトを希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物を含むカチオン交換水溶液と接触させる工程；

上記溶液からカチオン交換したゼオライトを取り出し、上記ゼオライトを水洗して過剰イオンを除去する工程；

上記カチオン交換ゼオライトをか焼する工程；

上記か焼ゼオライトを冷却する工程；

上記カチオン交換ゼオライトに、少なくとも一種の白金化合物を適当な溶剤に溶解した溶液を浸透させる工程；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのニッケル含量が上記組成物の約0.01〜約15重量%であり；

ハロゲンが塩素または臭素である、

上記第2項に記載の組成物。

(f) 結晶ゼオライトが、か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのアルカリ金属含量が上記組成物の約0.05〜約1重量%であるアルカリ金属形であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトの希土類含量が上記組成物の約5〜約20重量%であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのニッケル含量が上記組成物の約1〜約8重量%であり；

ハロゲンが塩素または臭素である、

上記第4項に記載の組成物。

(g) 結晶ゼオライトがタイプⅠおよびタイプⅡゼオライトからなる群より選ばれ；

白金化合物が塩化白金酸であり、結晶ゼオライト

上記溶剤を蒸発により除去する工程；

この際上記カチオン交換ゼオライトは上記白金化合物を上記ゼオライトに含浸させる前かまたは後にか焼され、次いで冷却され；

上記白金含浸およびか焼結晶ゼオライトを、上記組成物を水素アルキル化法で芳香族炭化水素と接触させるために使用する場合所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生ずべく上記組成物の選択性を促進するのに十分な量のハロゲン含有化合物と接触させる工程。

(h) 上記ゼオライトがアルカリ金属タイプⅠおよびⅡゼオライトからなる群より選ばれ；

ゼオライトの処理に使用される希土類およびニッケル化合物が硝酸塩、臭化物、酢酸塩、塩化物、炭化物、硫酸塩およびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

希土類金属がセリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム、

ルテチウムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

白金化合物がヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)アンモニウム、テトラクロロ白金酸(Ⅱ)アンモニウム、塩化白金酸、ジアミノ白金ジナイトライト、白金酸、四塩化白金およびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

ハライドが弗素、臭素、塩素および沃素からなる群より選ばれ；

ハライド化合物が四塩化炭素、四沃化炭素、テトラクロルエチレン、クロロホルム、プロモホルム、ジクロルメタン、ジプロモメタン、ジフルオルメタン、クロルメタン、プロモメタン、1,4-ジクロルブタン、1,4-ジプロモブタン、1-クロルブタン、1-フルオルブタン、1-プロモブタン、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジプロモメタン、2-クロルプロパン、2-プロモプロパン、沃化アセチル、塩化アセチル、臭化アセチル、プロモクロルメタン、1-プロモ-4-クロルブタン、1,2-ジクロルエチレン、1,

2-ジプロモエチレンおよびこれらの混合物からなる群より選ばれ；

アンモニウム化合物対希土類およびニッケル化合物の重量比が約0.05:1~約20:1であり；

上記水性カチオン交換ニッケル、希土類およびアンモニウム化合物溶液が約0.1~約0.5の液空間速度として上記ゼオライトと接触せしめられ；

上記ゼオライトが水洗された後でかつ上記焼工程前に、上記ゼオライトは過剰水を除去するために約100~300℃の温度に加熱され、次いで上記ゼオライトをか焼しかつアンモニウムカチオンを水素形に変換するために温度が約200~550℃の温度に徐々に上昇せしめられる、上記第9項に記載の方法。

04 上記組成物が白金化合物溶剤を蒸発により除去後水素で処理される、上記第10項に記載の方法。

04 結晶ゼオライトがタイプⅩおよびタイプⅡゼオライトからなる群より選ばれ；

白金化合物が塩化白金酸であり、結晶ゼオライ

トを処理するために使用されるニッケル化合物が塩化ニッケル六水化物であり、結晶ゼオライトを処理するために使用される希土類金属化合物が少なくともランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびガドリニウムの塩化物の混合物であり、ハライドが塩素である、

上記第9項に記載の方法。

04 上記白金含浸およびか焼結晶ゼオライトを、上記組成物1g当り元素ハロゲン約0.1~約100mgの量のハライド含有化合物と接触させることを含む、

上記第9項に記載の方法。

04 含浸溶液の白金含量が、カチオン交換ゼオライトの白金含量を上記組成物の約0.01~約1重量%とするのに十分なものである、上記第13項に記載の方法。

04 含浸溶液の白金含量がカチオン交換ゼオライトの白金含量を上記組成物の約0.05~約0.25重量%とするのに十分なものであり、上記組成物のハライド含量が上記組成物1g当り元素ハロゲ

ン約0.5~約10mgである、上記第13項に記載の方法。

04 白金含浸およびか焼結晶ゼオライトが芳香族炭化水素およびハライド含有化合物の混合物と接触せしめられる、上記第13項に記載の方法。

04 結晶ゼオライトがか焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのアルカリ金属含量が上記組成物の約0.01~約2重量%であるアルカリ金属形であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトの希土類含量が上記組成物の約2~約25重量%であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのニッケル含量が上記組成物の約0.01~約15重量%であり；

ハライドが塩素または臭素である、

上記第14項に記載の方法。

04 結晶ゼオライトがか焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのアルカリ金属含量が上記組成物の約0.05~約1重量%である

アルカリ金属形であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトの希土類含量が上記組成物の約5～約20重量多であり；

か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトのニッケル含量が上記組成物の約1～約8重量多であり；

ハライドが塩素または臭素である、
上記第15項に記載の方法。

例 単環式芳香族炭化水素を、水素の存在下で水素アルキル化条件下にて、か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトに少なくとも一種の白金化合物を担持させたものからなる触媒であつて所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生ずべく触媒の選択性を促進するのに十分なハライド含量をさらに有する触媒と接触させることを含むことを特徴とする芳香族炭化水素を水素アルキル化してシクロアルキル芳香族炭化水素を製造する方法。

例 触媒が単環式芳香族炭化水素と接触せしめら

れる前に水素で処理される、上記第19項に記載の方法。

例 単環式芳香族炭化水素が上記触媒と約1～約1000の液空間速度、約690～約13800キロパスカル(100～2000 psig)の水素圧、1時間につき単環式芳香族炭化水素1モル当り水素約0.1～約10モルの水素供給速度および約100～約250℃の温度で接触せしめられる、上記第19項に記載の方法。

例 単環式芳香族炭化水素が上記触媒と約5～約25の液空間速度、約1380～約6900キロパスカル(200～1000 psig)の水素圧、1時間につき単環式芳香族炭化水素1モル当り水素約0.2～約1モルの水素供給速度および約140～約200℃の温度で接触せしめられる、上記第19項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は水素アルキル化法、上記方法で触媒として有効な組成物および上記組成物の製造方法に関する。

水素アルキル化法の分野における従来技術触媒には幾つかの欠点が存在した。水素アルキル化反応の従来技術触媒のこれらの欠点として次のようなものが挙げられた：(1)典型的な空気焼き払い再生操作で使用する温度に抵抗性がないある触媒用の担体物質の使用。そのような再生操作は種々の炭化水素交換のための接触技術で普通に行われることであり、水素アルキル化法用の触媒はそのような典型的に使用される再生条件に安定であることが非常に望ましい。(2)芳香族炭化水素のシクロアルキル芳香族炭化水素への水素アルキル化では、所望生成物への選択性に関する問題がしばしば生じる。たとえば、ベンゼンのシクロヘキシルベンゼンへの変換において、シクロヘキサンおよびメチルシクロペンチルベンゼンならびにジシクロヘキシルベンゼンおよび他のより重い分子のような副生物が方法を不経済にするような量で生成することがしばしばあり得る。したがつて、より選択性があつてしかも触媒活性の低下がほとんどあるいは全くない水素アルキル化触媒が望まれ

る。しかしながら、所望生成物への選択性の増大が付随すれば触媒活性の低下はしばしば許容出来ることが認識されている。(3)従来技術の水素アルキル化反応用の多数の触媒は非常に複雑な時間を消費する方法で調製される。たとえば、粉末状の結晶ゼオライト担体から出発する場合、上記担体はカチオン交換され、洗浄されそして次にシリカ-アルミナのような他の物質のマトリックスに混入される。この組合せはか焼され、冷却され、そしてある金属塩が含まれる。最後に、複合体はペレット等に出される。したがつて、活性がありかつ選択性のある触媒のより簡単でかつ廉価な製造方法を見い出すことが望ましい。(4)従来技術の水素アルキル化反応用のある触媒は使用される担体物質の種類のために一定の酸性度を有するのであつた。このため水素アルキル化触媒のこの重要な特性に変更を加える余地がほとんどなかつた。したがつて、酸性度特性が容易に変えられる触媒を開発することが望ましい。

本発明によれば、芳香族炭化水素は、白金化合

物の含浸前または後にか焼して酸性担体とされたニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライト担体に少なくとも1種の白金化合物を担持させたものからなりかつ所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生じるように選択性を促進するのに十分なハライド含量を含む組成物と水素アルキル化条件下でかつ水素の存在下で接触せしめられる。このような組成物は触媒として使用される場合空気焼き払いにより再生されかつ高度の活性および選択性を有する触媒である。

さらに本発明によれば、芳香族炭化水素は、白金化合物を含浸する前または後にか焼して酸性担体とされたニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライト担体に少なくとも1種の白金化合物を担持させたものからなりかつ組成物/8当り約0.1〜約100ppmの元素ハロゲンのハライド含量を含む組成物と水素アルキル化条件下でかつ水素の存在下で接触せしめられる。

さらに、本発明によれば、組成物はか焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライト

に少なくとも1種の白金化合物を担持させたものからなりかつ組成物/8当り約0.1〜約100ppmの元素ハロゲンのハライド含量を有する。

さらに、本発明によれば、上記組成物は結晶ゼオライトを希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物を含むカチオン交換水溶液と接触させ；上記溶液からゼオライトを取り出し、上記ゼオライトを水洗して過剰イオンを除去し；上記カチオン交換ゼオライトをか焼し；上記か焼ゼオライトを冷却し；上記か焼工程前または後に少なくとも1種の白金化合物を適当な溶剤に溶解した溶液を上記カチオン交換ゼオライトに含浸させ、上記溶剤を蒸発除去し、その後上記白金含浸およびか焼ゼオライトを、組成物/8当り約0.1〜約100ppmの元素ハロゲンの量のハロゲン含有化合物と接触させることにより調製される。

さらに、本発明によれば、組成物は、か焼された酸性のニッケルおよび希土類処理結晶ゼオライトに少なくとも1種の白金化合物を担持させたものからなりかつ水素アルキル化反応で芳香族炭化

水素と接触するように用いた際所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生じるように組成物の選択性を促進するのに十分なハライド含量をさらに有する。

さらに、本発明によれば、上記組成物は、結晶ゼオライトを希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物を含むカチオン交換水溶液と接触させ；ゼオライトを上記溶液から取り出し、上記ゼオライトを水洗して過剰イオンを除去し；上記カチオン交換ゼオライトをか焼し；上記か焼ゼオライトを冷却し；上記か焼工程前または後に少なくとも1種の白金化合物を適当な溶剤に溶解した溶液を上記カチオン交換ゼオライトに含浸させ、上記溶剤を蒸発により除去し、その後上記白金含浸およびか焼ゼオライトを、上記組成物を水素アルキル化法で芳香族炭化水素と接触するように用いた場合所望のシクロアルキル芳香族炭化水素を生じるように上記組成物の選択性を促進するのに十分な量のハロゲン含有化合物と接触させることにより調製される。上記組成物の酸性度はカチオン交換

工程を行う条件を変えることにより、たとえばカチオン交換溶液中のアンモニウム化合物の濃度を調節することにより容易に調節される。

本発明の組成物は、希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物とカチオン交換され、白金含浸工程前または後にか焼され、次いで白金含浸ゼオライトがハロゲン含有化合物と接触せしめられた白金含浸結晶ゼオライトとして簡単に述べる事が出来る。触媒の全重量に比較して比較的少量のハライドの存在は、触媒を芳香族炭化水素の水素アルキル化に使用した場合触媒のシクロアルキル芳香族炭化水素生成選択性を、ハライド成分を含まない同じ触媒に比較してかなり増大させることが見いだされた。一般に、ハライド成分の存在は触媒活性を幾らか低下させるが、しかし一般に選択性の増大は活性低下を補償する以上である。絶対に必要でないけれども、上記触媒は水素アルキル化法で芳香族炭化水素供給原料を導入する前に水素で処理すると改良された結果が得られるのでそうすることが好ましい。

本発明の組成物は、触媒として有効であり、前述した従来技術触媒の各欠点のある程度解決するかまたは除去する。たとえば、本発明の組成物に使用される担体は、典型的な空気焼き払い操作下で使用される再生条件に安定であり、それらの組成物は従来技術触媒のあるものより高い活性および選択性を示すのでより高い水準の生産率で作動するようであり；本発明の組成物の製造方法は簡単でかつ単純であり、得られる組成物は組成物の調製で非常に複雑な工程を用いる従来技術の組成物に比較して当然廉価であり；そして本発明の組成物は本発明の組成物に使用される結晶ゼオライト担体に対するカチオン交換条件を単に調節することにより酸性度の点で高度の柔軟性をもつて製造することが出来る。

本発明で使用される組成物の担体物質は、カチオン交換条件下で希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物により担体のカチオン金属含量が部分的に交換されるように処理された結晶ゼオライトである。一般に、カチオン金属はカチオン交換

によりカチオン交換工程後の残留アルカリ金属含量が約0.0/～約2重量%になるように十分除去されるアルカリ金属であるが、しかしながら、本発明により実施されかつ本文に報告された操作によれば、カチオン交換したゼオライトのアルカリ金属含量が約0.1/～約1重量%の時に良好な結果を得ることが出来ることが指摘される。本発明により使用するのに適したより普通に使用される結晶ゼオライトのあるものは、本質的に均一な細孔直径のために時にはモレキュラーシープと呼ばれるタイプXまたはタイプY結晶ゼオライトである。ある適当なタイプY合成結晶ゼオライトは、たとえば米国特許第3,130,007号明細書に記載されており、ある適当なタイプXゼオライトは米国特許第2,882,244号明細書に記載されている。このような物質はたとえばLinde Division of Union Carbide Corporation, New York, New York からゼオライト8X-40(タイプY)および13X(タイプX)として現在市販されている。

アルカリ金属形の結晶ゼオライトは、普通アルカリ金属としてナトリウムを含み、上記ゼオライトは本発明によりカチオン交換条件下で希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物の混合物で処理され、本発明の組成物の調製で使用するのに適当な担体物質が与えられる。

容易に入手される希土類金属化合物のいかなるものもカチオン交換溶液で使用出来ることが意図される。一般に、使用される化合物は、希土類金属含有イオンがカチオン状態で存在するものである。代表的希土類金属化合物として、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウムおよびルテチウムを含む希土類金属の1種またはそれ以上の硝酸塩、臭化物、酢酸塩、塩化物、炭化物、硫酸塩およびこれらの混合物が挙げられる。前述した希土類化合物は単独で使用出来るが、しかし希土類の市販混合物を使用するのがしばしば便宜である。たとえば、希土類

金属化合物たとえばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびガドリニウムの塩化物の混合物が比較的低いコストで市販されており、効果的に使用することが出来る。

前述したように、ゼオライト物質は本発明により希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物の混合物とカチオン交換される。任意の便宜的なアンモニウム化合物を使用することが出来るけれども、塩化物が廉価でありかつ容易に入手されるので好ましい。交換水溶液中のアンモニウム化合物対ニッケルおよび希土類化合物の重量比は広範囲で選択することが出来る。一般に、アンモニウム化合物対ニッケルおよび希土類化合物の重量比は約0.5:1～約20:1の範囲であるが、本文に含まれるデータによれば約0.2:1～約5:1の範囲が良好な結果をもつて使用出来ることが指摘される。交換水溶液中の希土類化合物の濃度は広範囲で変化させることが出来、交換条件はしたがってイオン交換された結晶ゼオライトの希土類含量が広範囲で選択出来るように調節することが出

来る。一般に、最終触媒複合体の希土類元素の含量は約2～約25重量%である。本文に記載された操作では、触媒の希土類含量は5～20重量%の範囲であることが出来ることが指摘される。約10重量%の希土類含量を用いて良好な結果が得られた。前述したように、交換された触媒担体のアルカリ金属含量たとえばナトリウムはイオン交換工程により部分的に除去され、アルカリ金属は一般に約0.01～約2重量%であるが、しかし本文に記載された操作では約0.1～約1重量%のアルカリ金属含量を用いて良好な結果を得ることが出来ることが指摘される。

前述した希土類金属化合物およびアンモニウム化合物と混合して使用されるニッケル化合物は、ニッケルイオンがカチオン状態で存在するものである。本発明で使用出来るニッケル化合物の代表的なある適当な化合物として、硝酸塩、臭化物、酢酸塩、塩化物、炭化物、硫酸塩およびこれらの混合物が挙げられる。

最終組成物中のニッケル含量も広範囲で選ぶこ

とが出来。一般に、組成物は約0.01～約15重量%のニッケルを含むであろうが、しかし本発明により実施されかつ本文に記載された操作では、上記組成物の約1～約8重量%のニッケル含量を使用して良好な結果を得ることが出来ることが指摘される。

タイプⅠおよびタイプⅡゼオライトを希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物の水溶液で処理してゼオライトのアルカリ金属含量の一部を置換する方法は、パッチまたは連続式に実施することが出来るカチオン交換法である。一般に、交換法は次の典型的条件下で連続式に実施される。ゼオライト物質の固定床は希土類、ニッケルおよびアンモニウム化合物の上記水溶液で90～110℃の温度でゼオライト1容量当り約0.1～約0.5容量の塩水溶液が1時間当り上記ゼオライトと接触せしめられる、言い換えれば約0.1～約0.5のLHSVが交換法で使用するような条件下にて処理される。これらの条件下で、交換法はゼオライト中に所望水準の希土類、ニッケルおよびアン

モニウムイオンを得るために48時間またはそれ以下の時間で完了することが出来る。交換されたゼオライトは次いで交換工程からの過剰イオンが無くなるまで水洗される。過剰の洗浄水はか焼直前にゼオライトを約100～約300℃の温度で乾燥することにより除去される。本発明の触媒は下記に記載の白金化合物を含浸する前にか焼することが出来るいは含浸はか焼工程前に実施することが出来る。いずれの場合にも、か焼はゼオライトをか焼しかつアンモニウムカチオンを水素形に変換するためにゼオライトを約100～200℃から約200～約550℃の温度に徐々に加熱することにより行われる。通常、か焼はゼオライト物質に対して一定重量が得られるまで、一般に約2～約10時間行われる。か焼ゼオライトは次に周囲空气中、すなわち普通の湿度条件下で冷却される。

前述した担体は少なくとも1種の白金化合物の溶液で含浸され、次いで含浸工程で使用された溶剤の蒸発が行われる。溶剤の蒸発は、所望なら真

空下で行うことが出来る。適当な溶剤として、水、アルコールたとえばエタノール、ケトンたとえばアセトン等が挙げられる。含浸工程で使用出来る種々の白金化合物のあるものは、次のようである：ヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)アンモニウム、テトラクロロ白金酸(Ⅱ)アンモニウム、塩化白金酸、ジアミノ白金ジナイトライト、白金酸、四塩化白金およびこれらの混合物。含浸は一般に含浸で使用する溶液中の全固形分が触媒担体上に残される「全含浸」と呼ぶことが出来る方法の下で行われ、上記化合物に対する液体溶剤は蒸発により簡単に除去される。

最終組成物中の白金含量は広範囲で選ぶことが出来る。一般に、白金含量は上記組成物の0.01～約1重量%の範囲であるが、本文に記載される操作では、上記組成物の約0.05～0.25重量%の白金含量を使用して良好な結果を得ることが出来ることが指摘される。

ハライド源として本発明により使用することが出来るハロゲン含有化合物として、元素ハロゲン

自体たたとえば弗素、臭素、塩素または炭素および上記元素のヒドロハライド(HF, HBr, HCl および HI)が挙げられる。上記化合物の使用には一般に注意深い添加制御が必要であり、本発明ではハロゲン含有する有機化合物の使用が好ましい。本発明で使用するのに必要なハライドを与えるためには種々のハロゲン含有有機化合物を使用することが出来る。これらの化合物は分子当り1個またはそれ以上の弗素、臭素、塩素または炭素原子またはこれらの混合物を含有することが出来、このような化合物の炭素含量は一般に分子当り1〜4個の炭素原子である。たとえば、そのような化合物として、アルキルハライド、酸ハライド、または完全にハロゲン化された炭素化合物たとえば四塩化炭素またはテトラクロロエチレン等が挙げられる。使用出来る他の適当な有機化合物の例として、クロロホルム、プロモホルム、ジクロロメタン、ジプロモメタン、ジフルオルメタン、クロロメタン、プロモメタン、1,4-ジクロロブタン、1,4-ジプロモブタン、1-クロロブタン、1-

フルオルブタン、1-プロモブタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジプロモメタン、2-クロロプロパン、塩化アセチル、炭化アセチル、臭化アセチル、プロモクロロメタン、1-プロモ-4-クロロブタン、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジプロモエチレンおよびこれらの混合物が挙げられる。本文に記載されている操作の結果から、塩素または臭素を含有する有機化合物は最良の結果を与えると考えられ、したがってそのような化合物が好ましい。水素アルキル化触媒は、水素アルキル化法で芳香族炭化水素原料と接触させる前にまたは接触と同時に本発明によるハライド源を触媒に単に添加することにより上記ハライドで変性される。そのような少量のハライド源化合物が使用されるので、ハライド源化合物を触媒に添加する非常に満足である1つの方法は、ハライド源化合物を芳香族炭化水素原料で希釈し、触媒をハライド源化合物と同時に原料と接触させることである。ハライド源化合物で処理された触媒のハロゲン成分はハライド形で存在すると現在考

えられており、したがって本文ではハライドとして言及されているが、しかし触媒のハロゲン成分の正確な形態は研究されておらず、本発明を限定するものではない。使用される触媒/g当りのハライドの添加量は、本発明の重要な面である。何となれば、ハライドが多過ぎると触媒は毒され、一方余り少ないと触媒の所望のシクロアルキル芳香族炭化水素への選択性が改良されないからである。したがって、組成物のハライド含量は、組成物の所望のシクロアルキル芳香族炭化水素への選択性を改良するのに十分な量である。一般に、触媒へのハライド添加量は触媒/g当り約0.1〜約1.00%の元素ハロゲンであるが、しかし本文に記載の操作の結果に基づくと、触媒へのハライド添加量は触媒/g当り元素ハロゲン約0.5〜約1.0%の範囲がよりしばしばであることが予期される。

芳香族炭化水素原料へのハライド源化合物の添加は触媒が新鮮な時、すなわち前に使用されていない時に利用することが出来、あるいは前記触媒の1回またはそれ以上の再生後に利用することも

出来る。本文に記載のほとんどの操作が指摘しているように、新しい触媒は再生により幾らか改良され、多くの場合新しい触媒を使用する前に再生工程に付すのが望ましい。前記触媒に対する典型的再生法は、系から水素を不活性ガスたとえば窒素によりバージレ、空気を反応帯域へ流入せしめ、流動空気の存在下で400〜500℃に加熱し、この温度を流動空気の存在下で全部で約3時間維持することを包含する。次に、触媒は流動空気または窒素の存在下で冷却され、約200℃の温度で水素により約0.5〜1時間還元される。次に、触媒は所望の反応温度に冷却され、次いで水素アルキル化法で直ちに使用出来るものとされる。一般に、各再生工程後に触媒をハロゲン含有化合物で再処理して触媒が所望のシクロアルキル芳香族化合物に対して最高の選択性を与えるようにすることが望ましい。

本発明の水素アルキル化触媒の変性にハライド源として役立つ化合物は、炭化水素原料に一回で添加することが出来るが、ハロゲン含有化合物を

原料にある時間にわたつて、一般に約1〜約3時間で添加することにより良好な結果が得られた。より長い時間を使用することが出来かつ使用された。ハライド源化合物のより有効な利用は、たとえばハライド源化合物が炭化水素原料に添加される場合上配化合物を触媒に前述したように徐々に添加することにより達成されることが考えられるが、しかしある場合にはより短い触媒変性時間がより望ましいことがあり、同じまたは優れた触媒が得られる。

前述した組成物は、芳香族炭化水素を水素アルキル化してシクロアルキル芳香族炭化水素を生成するために使用される。本発明で使用するのに適当な供給原料のあるものは、芳香族化合物すなわち単環式芳香族炭化水素およびアルキル置換単環式芳香族炭化水素である。これらのある特定例は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびこれらの混合物である。芳香族炭化水素供給原料は硫黄含有化合物および炭化水素触媒に対する他の公知の触媒毒を本質的に含んでないことが一般である。

素供給速度は1時間につき1モルの芳香族炭化水素原料当り約0.2〜約1モルであり、反応温度は一般に約100〜約250℃である。本文に記載の操作に基づくと、約5〜約30の液空間速度(LHSV)、約1,380〜約6,900 KPa (約200〜約1,000 psig) の反応圧、1時間につき1モルの芳香族炭化水素原料当り約0.2〜約1モルの水素供給速度および約140〜約200℃の反応温度を用いて良好な結果を得ることが出来る。

水素アルキル化反応は前述の触媒を固定床反応器に含ませ、次いで上配触媒を上方または下方に流れる芳香族炭化水素原料および水素と接触させることによつて便宜的に行なわれる。また、水素および芳香族炭化水素原料を反応帯域の触媒上に向流で流すことも出来る。水素アルキル化反応をバッチ条件下で実施することも出来るが、しかしバッチ法は通常運転費がより高価であり、最初の装置費が同規模でより高いのでより好ましくない。

固定床反応器を前述したけれども、特定の種類の

しかしながら、原料中の少量の水たとえば5〜100 ppmの水は長期間たとえば数日にわたつて触媒活性を維持するのに有利であると考えられる。本発明は、ベンゼンのシクロヘキシルベンゼンへの変換に特に価値がある。シクロヘキシルベンゼンは貴重な溶剤および化学中間体として知られている。シクロヘキシルベンゼンはその後の酸処理による自動酸化によつてフェノールおよびシクロヘキサノンに高収率で変換することが出来る。シクロヘキシルベンゼンはシクロヘキサンの製造で中間体としても有効であり、シクロヘキサンは順にアジピン酸およびカプロラクタムの製造に使用することが出来る。

芳香族炭化水素原料は広範囲の条件下で操作される反応帯域中の触媒に供給される。原料の液空間速度(LHSV)、反応温度および圧力、および水素供給速度は特に臨界的でないが、しかし液空間速度(LHSV)は一般に約1〜約100であり、反応圧力は一般に約690〜約13,800 KPa (約100〜約2,000 psig) であり、水

の反応帯域は本発明の臨界的パラメータであると考えられないので、ほとんど任意の種類の反応帯域を使用することが出来る。

反応帯域からの反応混合物は通常簡単な分別蒸留により所望の成分に便宜的に分離することが出来、未反応原料および未反応水素の再循環は必要に応じて行なうことが出来る。水素アルキル化生成物は未反応原料から分離後必要に応じてさらに精製することが出来る。

触媒を予備還元するために触媒を芳香族炭化水素と接触させる前に触媒を水素ガスで予備処理するのが一般的に望ましい。後述する操作に基づくと、予備処理工程の水素圧および供給速度は一般に芳香族炭化水素を触媒と接触させる場合に使用すべきものと同じである。後述する例の水素アルキル化操作では、反応器中の触媒はまず3,450 KPa (500 psig) 水素、0.328/分の水素流速および150℃の温度で15分間還元され、その後ベンゼンが反応器に導入された。水素アルキル化工程中水素圧は3,450 KPa (500 psig)

で維持され、約0.32ℓ/分の流速が維持された。

例 /

触媒調製

この例の操作で使用する触媒Ⅲは次の方法で調製した。加熱装置および化合物の水溶液を通過させるための装置を具備する直径45mmのガラス管に、200gのタイプⅠ結晶ゼオライト(8-12メッシュのダビソン/3モルシープ、Manyland, Baltimore, Davison Chemical Division of W. R. Grace and Co 製)を充填した。400gの塩化アンモニウム、100gの希土類塩化物および200gの塩化ニッケル(NiCl₂)六水化物を4ℓの脱イオン水に溶解した水溶液を調製した。希土類塩化物は下記の組成を有する市販品混合物として使用された: MCl₃·6H₂O (ここで、M=ランタン23%, セリウム43.5%, プラセオジウム5.4%, ネオジウム7.9%, サマリウム1.9%, ガドリウム0.6%および他0.2%)。結晶ゼオライト物質をまず上記溶液の一部で潤らし、次いで前述の管状ガラス反応器に装入し、水溶液の流

りを結晶ゼオライト床にポンプで通過させ、ゼオライト物質を冷却し、そして各回毎に350mlの水で6回洗浄し、次いで周囲空気中で乾燥させた。カチオン交換した結晶ゼオライトの一部(27.3g)を次に0.054gの塩化白金酸(H₂PtCl₆)六水化物を25mlの水に溶解した溶液で全含浸条件下で処理した。含浸結晶ゼオライトを真空下で乾燥して26.2g重量のゼオライト物質を得た。この物質を次に炉で約205℃(400°F)に約4時間加熱して乾燥し、次いで温度を約524℃(975°F)に8時間にわたって徐々に増大させ、次いで空気中で冷却させた。このようにして調製した触媒は0.1%白金、4.68%ニッケル、9.5%希土類および0.63%ナトリウム(%)は重量基準)を含有した。

ベンゼン水素アルキル化

前述した触媒(Ⅲ)を下記の表1に示す操作Ⅲでベンゼンの水素アルキル化に使用した。これらの水素アルキル化操作では、連続反応操作用に用意された小さな管状反応器に10g(13ml)

の触媒物質を装入した。触媒を0.32ℓ/分の水素流速にて3450 KPa (500 psig) 水素下/50℃で15分間予備還元した。各ベンゼン水素アルキル化操作中、水素圧を3450 KPa (500 psig) および0.32ℓ/分の水素流速に維持した。表1の操作Ⅲは触媒を前述した方法により再生した後に実施した。下記の表の操作3および4は本発明の操作であり、ベンゼン供給原料に50 ppmの四塩化炭素を4時間にわたって装入し、触媒10g当り0.028gの四塩化炭素(触媒1g当り2.6%の塩素[Cl])を与えることにより触媒を本発明により変性した後実施した。他の反応条件および水素アルキル化操作で得られた結果を表1に示す。

表 1									
操作 No.	CCl ₄	再生	温度 °C	LHSV	ベンゼン		選択性 wt%		重量比 CH ₃ /CH
					転化率%	CH ^(b)	CH ₃ (c)	CH ₃ (b)	
1	ナシ	ナシ	170	15.6	9.0	12.2	74.4	6.1	
2	ナシ	ナシ	170	18.0	10.8	14.8	69.4	4.7	
3	ナシ	ナシ	175	12.8	12.1	8.3	75.1	9.1	
4	ナシ	ナシ	168	12.8	10.4	9.6	75.0	7.8	

(a) 反応希薄液流出物の気-液相クロマトグラフィー-(G.L.C.)による分析。

(b) CH₃ = シクロヘキサ

(c) CH₃ = シクロヘキサシルベンゼン

対照操作 / および 2 の結果を本発明の操作 3 および 4 と比較して特に C H B 対 C H の重量比に注目すると、本発明を使用条件下で実施する際より低い L H B V でベンゼンの転化率を低下させることなく C H B に対する選択性が改良されることが明らかである。

例 I

この例の操作で用いた触媒 (触媒 2) は、上記例 I の触媒 1 の調製に用いた方法と本質的に同じ方法で調製した。しかしながら、この場合触媒ははるかに多くの量で調製し、下記の操作 5 で用いた特定の触媒はベンゼンのシクロヘキシルベンゼンへの水素アルキル化である時間有効に使用され、しかも水素アルキル化工程で活性および選択性がかなり低下した使用済み触媒であつた。この触媒を用いる操作 6 では、水素アルキル化法は前述した方法で触媒を再生した後実施した。操作 6 で得られた結果も下記の表 I に示す。操作 7 は本発明により実施される操作であり、この場合操作 6 で用いた触媒をベンゼン供給原料

中の四塩化炭素で 3 時間にわたって処理して触媒 / 2.5 g 当り 0.0 / 5 g の四塩化炭素 (触媒 / g 当り 1. / 40 C1) を与えた。

前述した例 I の操作は、前述したように連続操作の反応系を用い、反応帯域に / 5 ml (/ 2.5 g) の前述した触媒を装入して行つた。水素アルキル化操作で用いた他の条件および得られた結果を下記の表 I に示す。

表 I

操作 No	温度 °C	ベンゼン		選択性 wt%		重量比 CHB / CH
		LHSV	転化率%	CH	CHB	
		再生	CCl ₄			
5	190	ナシ	ナシ	1.5	58.7	1.6
6	169	ナシ	ナシ	9.1	76.4	8.2
7	167	ナシ	ナシ	11.8	78.6	10.4

本発明の操作 7 の結果を対照操作 5 および 6 の結果と比較すると、本発明の触媒および方法を用いる場合使用条件下でより低い L H B V で転化率の低下なく C H B 対 C H の重量比の増大および C H B に対する選択性の増大が明らかである。

例 II

触媒 2 を例 I の触媒 1 と本質的に同じ方法で調製したが、ただし含浸工程で用いた白金化合物の量は 0. / 5 重量 % 白金を与えるのに十分であり、少量の塩化ニッケルを含浸工程で触媒に最終触媒が 9.5 重量 % の希土類および 0.63 重量 % のナトリウムの他に全体で 4.83 重量 % のニッケルを含有するように添加した。上記触媒を利用する操作 8 は新しいまたは未使用触媒を用いた対照操作である。操作 9 は触媒を前述の方法で再生した後実施し、操作 10 は本発明による操作で、この場合再生触媒を、ベンゼン供給原料に / 00 ppm の四塩化炭素を 2 時間にわたって添加して触媒 / 0.8 g 当り 0.030 g の四塩化炭素 (触媒 / g 当り 2.6 40) を与えることにより活性

した。これらの3つの操作で得られた結果および用いた他の反応条件を下記の表Ⅲに示す。

表 Ⅲ

操作 №	CCl ₄	再生	温度 ℃	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
				LHSV	転化率%	CH	CHB	
8	ナシ	ナシ	160	17	10.1	15.2	73.2	4.8
9	ナシ	アリ	173	20	11.1	15.3	73.0	4.8
10	アリ	アリ	172	14	9.8	7.2	80.6	1.1

本発明の操作10の結果を対照操作8および9と比較すると、使用条件下でより低いLHSVにてベンゼン転化率の小さな減少だけでCHB/CHの重量比が実質的に増大することが分る。

例Ⅳ

この例の操作で用いた触媒№4は、例1の触媒№1と本質的に同じ方法で調製した。しかしながら、この場合、カチオン交換溶液中の塩化ニッケルの濃度は触媒№1の調製に用いた5重量%の代りに2.5重量%であつた。このようにして調製した触媒(№4)は0.10重量%白金、3.18重量%ニッケルおよび推定10-11重量%希土類および0.7重量%ナトリウムを含有した。この触媒を前述した水素圧および水素流速の条件下でベンゼンの水素アルキル化に使用した。操作№11について示される結果はこの触媒で本発明による再生または変性処理前に得られた。操作№12の結果は上記触媒で上記触媒を再生した後に得られた。操作№13は本発明により実施し、この場合触媒(操作№12後)はベンゼン供給原料中100

ppmの四塩化炭素で2時間にわたつて処理し、触媒/0.6g当り0.020gの四塩化炭素(触媒/g当り1.7%のCl)を与えた。操作11, 12および13で得られた結果および水素アルキル化操作で使用した他の条件を下記の表Ⅳに示す。

表 N								
操作 No	CCl ₄	再生	温度 ℃	ベンゼン		選択性 wt%		重量比 CHB/CH
				LHSV	転化率%	CH	CHB	
1	ナシ	ナシ	170	6.7	7.1	21.1	64.8	3.1
2	ナシ	ナシ	172	13.3	5.2	23.1	67.3	2.9
3	ナシ	ナシ	170	6.7	5.3	13.6	73.6	5.4

本発明の操作 / 3 を対照操作 / 1 および / 2 と比較すると、本発明の実施は使用条件下で操作 / 2 より低い LHSV でベンゼンの転化率の少しの低下で CHB/CH の重量比および CHB に対する選択性の増大を与えることが分る。

例 V

この例の操作で用いた触媒は、例 I の触媒 (地 1) と本質的に同じ方法で調製したが、ただしこの場合 (触媒地 5) カチオン交換溶液中の塩化ニッケル濃度は触媒地 1 の場合の 5 重量% の代りに 10 重量% であつた。触媒地 5 はまた 0.2 重量% 白金、6.5 重量% ニッケル、0.72 重量% ナトリウムおよび推定 9-10 重量% 希土類を含有した。

ベンゼン水素アルキル化操作を前述した触媒 (地 5) で前述した連続反応系で行つた。操作地 / 4 では、触媒は本発明による再生または酸性処理前に使用した。操作地 / 5 では、触媒は本発明によりベンゼン原料中 50 ppm の四塩化炭素で 5 時間処理して触媒 / 1.5 g 当り 0.033 g の四塩化炭素 (触媒 / g 当り 2.6 mg Cl) を与えた。注目

すべきことは、この処理は触媒の再生処理前に行つたことである。操作地 / 6 では、触媒 (操作地 / 5 後) は前述した方法で再生し、次いでベンゼン原料中 50 ppm の四塩化炭素で 1 時間処理して触媒 / 1.5 g 当り 0.011 g の四塩化炭素 (触媒 / g 当り 0.9 mg Cl) を与えた。この操作も本発明による。操作地 / 7 は操作地 / 6 と同様であるが、しかし反応条件は異なる。この例の操作は前述した水素圧および水素流速の条件下で前述した連続反応系を用いて実施した。操作の結果および操作中に用いた他の反応条件を下記の表 V に示す。

操作 No	再生 CCl ₄	温度 ℃	ベンゼン		選択性 wt %		重量比 CHB/CH
			LHSV	転化率%	CH	CHB	
14	ナシ	164	16	8.7	20.8	60.4	2.9
15	ナシ	170	15	6.6	21.2	62.1	2.9
16	ナシ	170	15	10.6	9.4	79.2	8.4
17	ナシ	165	16	8.3	11.1	78.3	7.0

この一連の操作で、本発明の操作 / 5 は本発明でない操作 / 4 と実質的に同じ結果を与えた。操作 / 6 は操作 / 5 の本発明の触媒を再生すると結果が改良されることを示す。

例 V

例 V で用いた同じ触媒の他の部分を用いて幾らか異なる反応条件および触媒 26 を製造するために用いた異なる一連の処理工程の下で他の一連の操作を行った。

この例の水素アルキル化操作は前述した連続反応系でかつ前述した水素圧および水素流速の条件下で実施した。操作 28 / 8 は再生または変性処理前の触媒 26 を用いて行い、操作 28 / 9 は触媒を前述した方法により再生した後に行つた。操作 20 および 21 はベンゼン原料中に 50 ppm の四塩化炭素を 2.5 時間添加して触媒 / 1.5 g 当り 0.022 g の四塩化炭素（触媒 / g 当り 1.8 mg Cl）を与えることにより本発明により触媒を変性した後に行つた。これらの操作で得られた結果および用いた他の反応条件を下記の表 VI に示す。

操作 No	CCl ₄	再生	温度 °C	ベンゼン		選択性 wt %		重量比 CHB/CH
				LHSV	CH	CHB	CHB	
18	ナシ	ナシ	170	17	43.7	40.2		0.9
19	ナシ	ナシ	190	15	32.1	64.2		2.0
20	ナシ	ナシ	190	16	2.4	77.5		6.3
21	ナシ	ナシ	170	13	4.6	75.0		5.1

操作 / 8 および / 9 を比較すると、触媒の再生から得られる改良は明らかであるが、しかし改良のある部分は操作 / 9 のより高い反応温度に基づくものであつたかもしれない。操作 / 9（再生触媒）を本発明の操作 20 と比較すると、本発明の実施から得られる CHB/CH の重量比および CHB に対する選択性の改良はベンゼン原料の転化率および LHSV のある程度の低下を伴うことが分る。本発明の操作 21 は反応温度が操作 / 9 で使用される温度より低く、でも対照操作 / 8 および / 9 に対して実質的な改良を示す。

例 VI

触媒 27 を上記触媒 25 と本質的に同じ方法で調製したが、ただし含浸工程で用いた白金化合物の量は触媒 25 で用いた量の本質的に $\frac{1}{2}$ であつた。したがつて、触媒 27 は 0.1 重量 % 白金、6.5 重量 % ニッケル、0.72 重量 % ナトリウムおよび推定 9-10 重量 % 希土類を含有した。

触媒 27 を前述した同じ水素圧および流速条件下で同じ連続反応系を用いてベンゼン水素アルキ

ル化操作で用いた。操作 22 は触媒処理 2 とえは再生または本発明による塩素または臭素含有化合物による変性なしに実施した。操作 23 は、ベンゼン原料中に 50 ppm の四塩化炭素を 3.5 時間添加して触媒 / 1.3 g 当り 0.024 g の四塩化炭素（触媒 / g 当り 2.0 mg Cl）を与える本発明の処理法を触媒に加えた後実施した。したがつて、触媒 22 または 23 も再生しなかつた。上記操作で得られた結果および用いた他の反応条件を下記の表 VII に示す。

操作	No	CCl ₄	再生	温度 ℃	ベンゼン		選択性 wt%		重量比 CHB/CH
					LHBV	転化率%	CH	CHB	
	22	ナシ	ナシ	160	20	7.8	19.2	69.2	3.6
	23	ナシ	ナシ	160	14.7	10.8	14.8	71.3	4.8

本発明の操作23の結果を対照操作22の結果と比較すると、本発明から得られる改良が分る。本発明操作のベンゼンのLHBVはより低かつたが、しかしベンゼンの転化率はより高かつた。

例Ⅲ

この例の操作で用いた触媒組成は、タイプⅡの酸性結晶ゼオライト上にニッケル、希土類および白金を含有するように調製したもので、また添加触媒成分として少量のルテニウムも含有した。この触媒は250gのタイプⅡ結晶ゼオライト(ダピソン/3Ⅱモレキュラーシープ)を、400gの塩化アンモニウム、100gの希土類塩化物および400gの塩化ニッケル六水化物を4ℓの水に溶解した溶液で例Ⅰと本質的に同じ方法でカチオン交換することにより調製した。カチオン交換したゼオライトを前述したように戸過し、洗浄しそして空気中で乾燥した。カチオン交換ゼオライトの約 $\frac{1}{2}$ を例Ⅰと本質的に同じ条件下で焼して6.5%ニッケルおよび0.72%ナトリウムを含有する担体物質を得た。未焼カチオン交換物質

の1部(41.2g)に、0.08gの塩化白金酸六水化物および0.08gの三塩化ルテニウムを50mlの蒸留水に溶解した溶液を含浸させた。水を回転蒸発器で蒸発乾固させた。次に、含浸担体を約204℃(400°F)に加熱し、次いで温度を約518℃(965°F)に8時間にわたって増大させることによりか焼した。か焼触媒を周囲空气中で冷却させ、次いでベンゼン水素アルキル化操作で直ちに使用することが出来るものを得た。このようにして得られた最終触媒は0.1%白金、0.1%ルテニウム、6.5%ニッケル、0.72%ナトリウムおよび推定9-10%希土類(%は重量基準)を含有した。

前述の触媒を用いる操作№24は再生または本発明によるハライド含有化合物の添加のような触媒の変性なしに実施した。操作№25は触媒をベンゼン原料中50ppmの四塩化炭素で2.5時間処理し、触媒/1.2g当り約0.025gの四塩化炭素(触媒/g当り2.0%CCl₄)を与えた後行つた。操作№26は操作№25で用いた触媒を前述した

典型的条件下で再生し、次いでベンゼン原料中50ppmの四塩化炭素で1.5時間処理して触媒/1.2g当り約0.015gの四塩化炭素(触媒/g当り1.2%CCl₄)を与えた後実施した。水素アルキル化操作を前述した水素圧および流速の条件下で実施した。結果を表Ⅲに示す。

操 作	No	再生	温度 ℃	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
				LHBV	転化率%	CH	CHB	
	24	ナシ	175	18	6.6	53.0	43.9	0.8
	25	ナシ	175	18	8.2	42.7	53.6	1.3
	26	アリ	175	6.7	8.6	15.1	72.1	4.7

例 K

触媒地 9 を例 I の触媒の調製に用いたと同様の方法で調製したが、ただしカチオン交換工程では希土類化合物の混合物の代りに単一希土類化合物を使用した。この場合、塩化第一セリウム(CeCl_3)をカチオン交換工程で使用した。この触媒の調製では、200g のタイプ X 結晶ゼオライト (ダピソン / 3 エモルシーブ) を、400g の塩化アン

モニウム、200g の塩化ニッケル六水化物および100g の塩化第一セリウムを48の脱イオン水に溶解した溶液の1部で濡らした。結晶ゼオライト物質を次に前に使用したカチオン交換反応器に装入し、上記溶液の残りをゼオライト床に約100℃の温度および約0.25 LHBV でポンプで送った。ゼオライト物質を冷却し、戸通し、各回毎に350mlの水で6回洗浄し、次いで周囲空气中で乾燥した。カチオン交換結晶ゼオライトの1部(60g)を、0.0966g の塩化白金酸六水化物を約50mlの無水エタノールに溶解した溶液で含浸した。エタノールを減圧下で除去し、追加のエタノールを添加し、前と同様に除去した。触媒を前と同じ条件下で、すなわち約205℃(401°F)に加熱し、この温度で一晩保持し、次いで8時間にわたって約524℃(975°F)に加熱することによりか焼した。この触媒(地9)は0.09/重量%白金および推定4-5重量%ニッケル、9-10重量%セリウムおよび0.6重量%ナトリウムを含有した。

操作地 27 は再生または本発明によるハライド含有化合物の添加による変性のような処理前の上記触媒を用いるベンゼン水素アルキル化操作である。操作地 28 は本発明により触媒をベンゼン原料中50 ppm の四塩化炭素で3時間処理して触媒/1.3g 当り0.020g の四塩化炭素(触媒/g 当り1.6 mp の Cl_2)を与えることにより実施した。操作地 29 は操作地 28 で使用した触媒を前述した条件で再生したがしかし再生後触媒を CCl_4 で再処理することなく実施した。操作地 30 は本発明により再生触媒をベンゼン原料中100 ppm の四塩化炭素で2.5時間処理して触媒/1.3g 当り0.041g の四塩化炭素(触媒/g 当り3.3 mp Cl_2)を与えることにより実施した。これらのベンゼン水素アルキル化は前述した水素圧および流速の条件下で実施した。操作 27-30 で得られた結果および水素アルキル化操作で用いた他の条件を下記の表 K に示す。

表Ⅱに示される結果は前の操作のように希土類の混合物を使用しようがまた本発明の操作28-30のように単一希土類すなわちセリウムを使用しようが本発明を使用する場合結果が改良されることを示す。

例Ⅹ

この例の操作で用いた触媒地10は上記触媒地9と本質的に同じ方法で調整したが、ただし、カチオン交換工程で塩化第一セリウムの代りに塩化ランタン(LaCl_2)六水化物を使用した。カチオン交換結晶ゼオライトの1部(50g)に、0.095gの塩化白金酸六水化物を約50mlの無水エタノールに溶解した溶液を含浸させた。エタノールを減圧下で除去し、さらにエタノールを添加し、次いで前と同様にして除去した。取得された物質を触媒地9の調整で前に用いたものと同じ条件で加熱した。触媒は0.1g白金および推定4-5gニッケル、9-10gランタンおよび0.6gナトリウム(gは重量基準)を含有した。

触媒地10を再生または本発明によるハライド

表Ⅱ

操作 地	CCl_4	再生	温度 $^{\circ}\text{C}$	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
				LHSV	転化率%	CH	CHB	
27	ナシ	ナシ	203	20	12.2	51.6	45.9	0.9
28	ナシ	ナシ	158	6.7	13.8	29.7	67.6	2.3
29	ナシ ^(a)	ナシ	184	14	12.1	31.6	65.7	2.1
30	ナシ	ナシ	173	14	8.8	14.5	76.6	5.3

(a) 触媒は再生後 CCl_4 で再処理しなかつた。

含有化合物の添加による変性のような処理前に操作地31でベンゼンの水素アルキル化に使用した。操作地32は触媒(地10)を前述した条件下で再生した後実施した。本発明による操作地33は再生触媒をベンゼン原料中100ppmの四塩化炭素で4.0時間処理して触媒1.1g当り0.055gの四塩化炭素(触媒1g当り4.5%のCl)を与えることにより変性した後実施した。これらの水素アルキル化操作は、前述した水素圧および水素流速の条件下で行った。操作31-33で得られた結果を上記操作で使用した他の反応条件と共に表Ⅹに示す。

表Ⅹ

操作 地	CCl_4	再生	温度 $^{\circ}\text{C}$	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
				LHSV	転化率%	CH	CHB	
31	ナシ	ナシ	159	20	7.5	31.7	67.6	2.1
32	ナシ	ナシ	185	23	13.6	21.1	68.2	3.2
33	ナシ	ナシ	179	16	6.9	14.2	76.1	5.3

本発明の操作33を対照操作31および32と比較すると、本発明の実施によりベンゼンの焼るかより低いLHBYおよび転化率でCHB/CHの重量比およびCHBに対する選択性が改良されることが分る。操作33は希土類のランタンも本発明の実施で使用出来ることを示す。

例Ⅺ

この例の操作で用いた触媒Ⅲ/Ⅰは、各々例ⅠおよびⅡの触媒Ⅲ/および2と本質的に同様にして調製したが、ただし塩化白金酸をか焼工程後に含浸させた。したがって、最終水素アルキル化触媒の白金、ニッケルおよび希土類の量は前記触媒Ⅲ/および2と本質的に同じであつた。

触媒Ⅲ/Ⅰを用いる操作Ⅲ34では、水素アルキル化操作は再生または本発明による変性処理前の触媒で実施した。操作Ⅲ35はベンゼン原料中に50ppmの四塩化炭素を3時間添加して触媒/1.0g当り0.026gの四塩化炭素(触媒/g当り2.2mgCl)を与えることにより触媒を変性した後実施した。操作Ⅲ36は操作Ⅲ35で用い

た触媒について記載した上記変性後であるがしかしわずかに異なる反応条件下で実施した。これらの水素アルキル化は前記例で用いたと同様の水素圧および流速および同じ連続反応系で実施した。これらの水素アルキル化操作で得られた結果および用いた他の反応条件を表Ⅺに示す。

表Ⅺ	操作 No	CCL ₄	再生	温度 °C	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
					LHBY	転化率%	CH	CHB	
	34	ナシ	ナシ	185	21.5	12.8	21.6	67.3	3.1
	35	アリ	ナシ	185	19.0	10.5	11.4	73.3	6.4
	36	アリ	ナシ	175	18.8	8.6	12.1	73.2	6.1

対照操作34を本発明の操作35と比較すると、CHB/CH重量比およびCHBに対する選択性において改良された結果が得られるが、しかし本発明触媒は活性が焼るか劣ることが分る。操作36の異なる反応条件は操作35と比較して触媒活性を少し低下させるように思われた。

例Ⅻ

この例の水素アルキル化操作で用いた触媒は、上記例Ⅺの操作で用いたものと同じ触媒の一部であつた。水素アルキル化操作は前に用いたと同様の水素圧および流速および同様の連続反応系で実施した。操作Ⅲ37は再生法においてまたは本発明により触媒を変性するためのハロゲン含有化合物の添加により触媒を処理する前に実施した。したがって、操作Ⅲ37は反応条件が異なることを除いて例Ⅺの操作Ⅲ34と同じであつた。操作Ⅲ38は操作Ⅲ37で用いた触媒を前述した典型的方法で再生した後実施した。操作Ⅲ39はベンゼン原料中に50ppmの四塩化炭素を5.5時間添加して触媒/2.5g当り0.0325gの四塩化炭

素(触媒/8当り2.3gのCl)を与えることにより再生触媒を活性化した後実施した。これらの水素アルキル化操作の結果および用いた他の反応条件を表1に示す。

操 作	No	CCl ₄	再生	温度 ℃	ベンゼン		選択性wt%		重量比 CHB/CH
					LHSV	転化率%	CH	CHB	
	37	ナシ	ナシ	170	13.3	10.8	44.4	52.8	1.2
	38	ナシ	ナシ	170	18.0	15.6	26.7	64.7	2.4
	39	ナシ	ナシ	175	12.0	10.2	7.0	81.4	11.7

対照操作38を37と比較すると、再生は触媒を改良することが分るが、しかしこれらの操作を本発明の操作39と比較すると本発明の触媒は活性は低下するがCHB/CH重量比およびCHBに対する選択性を実質的に改良することが分る。

要約すれば、上記表1-3に示される結果は、ハロゲン含有化合物の添加により活性化された白金、ニッケルおよび希土類を酸性モルフィーに担持してなる水素アルキル化触媒はベンゼン水素アルキル化法のシクロヘキシルベンゼンに対する選択性を改良することを証明する。この選択性の改良は水素アルキル化触媒が触媒からコークスまたは他の炭素質沈着物を焼き払うことを包含する再生法を受ける前または受けた後に達成されることが分る。一般に、シクロヘキシルベンゼンに対する選択性の改良は、低減されたベンゼン転化率または反応帯域を通過するベンゼン供給原料の低減された流速(LHSV)によつて分るよう触媒活性の低下を伴う。

手続補正書(自発)

昭和53年7月18日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第70687号

2. 発明の名称

水素アルキル化法および組成物
および上記組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
氏 名
(名 称) ファイリップス ペトロリウム コンパニー

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電 話 (211) 3651(代表)
氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書

8. 補正の内容

別紙のとおり

明細書の添付(内容に変更なし)